

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-96795

(43) 公開日 平成8年(1996)4月12日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/04	A		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-228109

(22) 出願日 平成6年(1994)9月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 松井 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極、その製造方法および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電サイクルを繰り返しても負極とポリマー電解質の界面抵抗は増加せず、負極上でのデンドライトの発生が抑制され、信頼性の大きい非水電解質二次電池を提供する。

【構成】 強固なポリマー電解質と負極の一体化物を得るために表面積が10000cm²/g以上の負極を使用する。このような、表面積を有する負極を得るために、リチウム等のアルカリ金属を活物質とする負極からアルカリ金属を電気化学的に溶解して負極表面上に凹凸を形成する。しかる後、アルカリイオン伝導性のポリマー電解質用材料を負極表面上で硬化させて、ポリマー電解質と負極の強固な一体化物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面積が $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上のアルカリ金属および前記アルカリ金属の表面に密に一体化したアルカリイオン伝導性ポリマー電解質を有する非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】 アルカリ金属からなる電極を電気化学的に溶解して前記電極表面上に表面積が $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上の凹凸を形成し、しかる後ポリマー電解質用材料を前記電極表面上で硬化させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項3】 正極、および請求項2記載の製造方法により得られたアルカリイオン伝導性のポリマー電解質を有する負極を具備する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質二次電池、特に、電解質と一体化した負極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 今日、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 等の溶質を溶かして得られる電解液と、リチウム等のアルカリ金属を活物質とする負極を組み合わせた非水電解質電池は、高エネルギー密度を有するため、電子時計、カメラをはじめとする小型電子機器に広く用いられるようになった。この種の非水電解質電池を充電可能にする課題のひとつは、充電過程において負極上に析出するアルカリ金属の形態が、樹枝状、フィブリル状、針状という、いわゆるデンドライトになることである。このデンドライトが著しく成長すると負極と正極の内部短絡、発火という危険性が増加するばかりか、以降の放電過程で溶解させてもデンドライトの局部的溶解が進行し、一部は電気的に極板より遊離するためすべてのデンドライトを溶かし出すことができない。すなわち、充電（析出）量に対する放電（溶解）量が小さくなり、充放電効率が低下するとともに、サイクル寿命が短くなる。

【0003】 このような、課題を解決する方法として、電解液に代わり固形状のポリマー電解質を用いることによって、デンドライトの抑制を行うことが提案された

(Fast Ion Transport in Solids, North-Holland, New York, 1979, 131頁)。ここで、ポリマー電解質とは、酸素等の極性原子を分子鎖に有する高分子（例えば、ポリエチレンオキシド）とこの高分子に溶解し解離するアルカリ金属塩との混合物を指し、また、この混合物中にはプロピレンカーボネート等の溶媒を含んでいてもよい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 以上のようなポリマー電解質を非水電解質二次電池に用いた場合、充放電サイ

クルにともなって電池の内部抵抗が徐々に上昇し、電解液を用いた場合に比べてサイクル寿命が短くなるという課題があった。これは以下の理由による。すなわち、電池組み立て直後や充放電サイクルの初期では、リチウム等のアルカリ金属を活物質とする負極の表面は比較的平らであり、弾性的なポリマー電解質との密着性は良好であるため、負極とポリマー電解質の界面抵抗は小さい。しかし、充放電サイクルが進行すると、負極の表面は局部的なデンドライトの成長によって平らではなくなり、デンドライトの各成長点を中心としてポリマー電解質が持ち上げられ、負極とポリマー電解質が剥離するようになる。その結果、負極とポリマー電解質の界面抵抗は増大し電池の充放電は困難になる。本発明は、このような従来の欠点を除去するものであり、充放電サイクルを繰り返しても負極とポリマー電解質の界面抵抗は増加せず、負極上でのデンドライトの発生が抑制されるポリマー電解質と負極の一体化物を得ることによって、信頼性の太い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

20 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明非の水電解質二次電池用負極は、表面積が $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上のアルカリ金属および前記アルカリ金属の表面に密に一体化したアルカリイオン伝導性ポリマー電解質を有する。また、本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法は、アルカリ金属からなる電極を電気化学的に溶解して前記電極表面上に表面積が $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上の凹凸を形成し、しかる後ポリマー電解質用材料を前記電極表面上で硬化させるものである。さらに、本発明の非水電解質二次電池は、上記のようにしてアルカリイオン伝導性のポリマー電解質と強固に一体化された負極を具備する。ここで、一体化の定義であるが、負極表面積の90%以上がポリマー電解質によって覆われている（濡れている）場合を指し、強固な一体性とは、ポリマー電解質を負極表面から事実上電解質の痕跡無しに剥がすことができないことをいう。

【0006】

【作用】 アルカリ金属を活物質とする負極の表面上に凹凸が形成されていると、硬化前のポリマー電解質用材料（溶液）は容易に電極凹部に染み込んでいき、負極表面全体がポリマー電解質用材料で隙間なく濡れる。この後、ポリマー電解質材料を重合等によって硬化すれば、強固なポリマー電解質と負極の一体化物を得ることができる。ここで、ポリマー電解質と負極が強固に密着する理由は明かではないが、以下のように推察される。第一に、負極表面上に凹凸が形成されると、負極の表面積が増大する。このため、ポリマー電解質と負極の物理的引力が増加することで強固な一体性が得られることになる。第二に、高分子は硬化前と硬化後でその嵩密度を大きく変化させる。特に、イオン伝導性のポリマー電解質

材料は、硬化することで嵩密度が減少、すなわち、体積を増大させる。したがって、凹部に染み込んでいたポリマー電解質用材料は、硬化によって凹部内で膨張しようとし、その結果、ポリマー電解質の凸部と負極の凹部による鍵と鍵穴の関係のようなものが形成されることでポリマー電解質と負極の強固な一体性が得られることになる。以上のような作用は、アルカリ金属を活物質とする負極の表面がマイクロ～サブミクロン以下の微細な凹凸をもつ場合にのみ得られ、負極の表面積が $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上である必要がある。これは、ポリマー電解質と負極の物理的結合力が小さいので、全体としての結合力を高めるには桁違いの表面積にする必要があるためである。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例はすべてアルゴンガス雰囲気下で行った。また、負極活物質のアルカリ金属としてリチウムを用いたが、他のアルカリ金属やアルカリ金属との合金を使用しても同様な結果が得られる。

【実施例1】種々の表面積のリチウム電極箔を作製するため、 LiClO_4 を 1.0 mol/l の濃度で溶解したプロピレンカーボネート溶液中で交流電流を流しリチウム表面を溶解した。リチウム箔には $300 \mu\text{m}$ 厚のものをを用い、電流密度を $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、アノード時間を1分、カソード時間を30秒に設定し、アノード溶解とカソード析出を1サイクルとし、このサイクル数を変化させることで表面積が $130 \sim 58000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のリチウム電極箔を得た。ここで、 $130 \text{ cm}^2/\text{g}$ は未処理の場合の表面積である。ポリマー電解質材料は以下のようにして調製した。平均重量分子量8000のポリエチレングリコールジアクリレートと LiClO_4 のプロピレンカーボネート溶液（濃度 1 M ）とを重量比で4/6の割合で混合した。これに、紫外線硬化開始剤（チバガイギー社製イルガキュアー651）を 100 ppm 添加して、ポリマー電解質用材料とした。

【0008】以上のように作製した表面が凹凸のリチウム電極箔上にポリマー電解質用材料を流し込み、ポリマー電解質用材料の面に対して、 $45 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、3分間紫外線を照射しポリマー電解質用材料を硬化させたところ、リチウム電極箔とポリマー電解質の合計で厚さが約 $600 \mu\text{m}$ の厚みのポリマー電解質・リチウム電極箔一体化物が得られた。このようにして作製したポリマー電解質・リチウム電極箔一体化物のすべてにおいて、光学顕微鏡で観察したところ、ポリマー電解質とリチウム電極箔の間には気泡はなく、リチウム電極箔の表面は濡れていることが確認された。

【0009】次に、ポリマー電解質・リチウム電極箔一体化物の各々について、ピンセットでポリマー電解質部分を挟みポリマー電解質を剥離しようとしたところ、リチウム表面を電気化学的に溶解しなかった表面積が 13

$0 \text{ cm}^2/\text{g}$ のものについては、容易にポリマー電解質が約 $300 \mu\text{m}$ のフィルムとして剥がれた。一方、表面積が $58000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のリチウム電極箔では、ポリマー電解質は容易には剥がれず、無理に剥がそうとすると、ポリマー電解質はリチウム表面の凹凸部にしっかりと固定された部分を残して2枚に分離し、リチウム表面からポリマー電解質の痕跡を残さずにポリマー電解質を剥がすことはできなかった。同様な操作を種々の表面積をもったリチウム箔に対して施し、リチウム表面から痕跡を残さずにポリマー電解質を剥がすことができるかを検討した。その結果を図1に示す。リチウム表面からポリマー電解質の痕跡を残さずに剥がすことができたのは、表面積が約 $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ までであり、 $8000 \sim 10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ では一部痕跡を残さずに剥離可能、 $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上ではまったく剥離ができなかった。以上のことから、強固なポリマー電解質とリチウム電極箔の一体化物は表面積が $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上で得られることがわかる。

【0010】【実施例2】本実施例では、高い表面積をもつ電極とポリマー電解質が強固に一体化した電池をこれまでの電池組み立て手順を大幅に変えることなく容易に作製できることを示す。実施例1で用いたポリマー電解質用材料に添加した紫外線硬化開始剤の代わりに熱硬化開始剤ベンゾイルパーオキシドを用いた。このようにして調製したポリマー電解質用材料を用いて、図2に示すような偏平型電池を構成した。以下、図2に基づき説明する。正極1は、 LiMn_2O_4 粉末、カーボンプラックおよびポリ四弗化エチレン樹脂粉末を混合し、チタンのエキスパンドメタル集電体2をスポット溶接した正極缶3に加圧成型したものに、上記のポリマー電解質用材料を真空含浸させた。負極4は、円板状に打ち抜いたリチウムシートをニッケルのエキスパンドメタル5をスポット溶接した封口板6に圧着した。セパレータ7には、ポリプロピレン製多孔質膜を用い、前記のポリマー電解質用材料を注液後、正極缶3と封口板6をガスケット8を介して組み合わせ偏平型電池を構成した。次に、このようにして組み立てた電池を 25°C において、 $2.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度、放電下限電圧 2.0 V 、充電上限電圧 3.5 V の条件で充放電サイクルを3回繰り返した後、電池を 80°C に温め、電池内でポリマー電解質用材料を硬化させポリマー電解質とした。電池のいくつかをポリマー電解質用材料を硬化させる前後で分解したところ、リチウム負極の表面積は $17000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であり、実施例1と同様にポリマー電解質とリチウム負極は一体化していることが確かめられた。

【比較例1】セパレータにポリマー電解質用材料を染み込ませ、 80°C であらかじめ硬化させたセパレータ・ポリマー電解質一体化物をリチウム負極に貼り合わせた以外は実施例2と同様にして電池を組み立てた。

【0011】以上のように構成した実施例2の電池と比

較例 1 の電池を 25℃において、2.0 mA/cm² の電流密度、放電下限電圧 2.0 V、充電上限電圧 3.5 V の条件で充放電サイクルを繰り返し、各サイクル数における放電容量を求め、放電容量が 1 サイクル目の容量の半分になったところをサイクル寿命とした。図 3 は、各サイクルにおける放電容量をプロットしたものである。図 3 から、実施例 2 の電池は、比較例 1 の電池よりサイクル寿命が著しく改善されていることがわかる。これは、本発明の電池では、充電時に負極上におけるデンドライトの発生が抑制され負極の充放電効率が向上し、結果として、負極のサイクル寿命が伸びたためである。比較例の電池のサイクル寿命が伸びなかったのは、あらかじめ硬化したポリマー電解質をリチウム負極に貼り合わせているため、それらの密着強度が小さく、充放電サイクルによりポリマー電解質とリチウム負極の界面がデンドライトの発生により剥離し、電池内の抵抗が増加するためである。

【0012】〔実施例 3〕実施例 2 で用いた熱硬化開始剤を添加したポリマー電解質用材料を用いて、実施例 2 と同様な扁平型電池を構成した。この電池を 25℃において、2.0 mA/cm² の電流密度、放電下限電圧 2.0 V、充電上限電圧 3.5 V の条件で充放電サイクルを 3 回繰り返した後、電池を 80℃に温め、電池内でポリマー電解質用材料を硬化させポリマー電解質とした。

〔比較例 2〕リチウム負極表面をステンレス鋼からなる 60 メッシュの網で適宜押さえ、表面積が 18000 cm²/g の凹凸状にし、電池の充放電サイクルを行わずにポリマー電解質用材料を硬化させ、ポリマー電解質と負極を一体化させた。

【0013】以上のように構成した実施例 3 の電池と比較例 2 の電池を 25℃において、2.0 mA/cm² の電流密度、放電下限電圧 2.0 V、充電上限電圧 3.5 V の条件で充放電サイクルを繰り返し、各サイクル数における放電容量を求めた。図 4 は、各サイクルにおける電池の放電容量をプロットしたものである。図 4 から、比較例 2 の電池は、ポリマー電解質を貼り合わせた比較例 1 よりはサイクル特性が大幅に向上するものの、実施

例 3 の電池よりはサイクル特性が劣る。これは、実施例の電池では、負極表面の凹凸は電気化学的な溶解で形成されたものであり、その凹凸の分布や深さは比較的均一であるために、充放電サイクルでのポリマー電解質と負極との界面の分離が少なく、デンドライトの発生が抑制されるためである。これに対し、比較例 2 の電池における負極表面の凹凸は、ばらつきが大きくポリマー電解質と負極との界面の接着強度もまばらなため、デンドライトが強度の弱いところで発生し充放電効率が低下するためである。

【0014】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、充電時に負極上におけるデンドライトの発生が少なく充放電効率が向上するので、サイクル寿命の長い、信頼性の大きい非水電解質二次電池が得られる。また、電池構成後、予備的な充放電サイクルを行うことで所定の表面積の凹凸を有する負極とすることができ、ポリマー電解質用材料をその時点で硬化させれば、通常の組み立て手順を大幅に変えることなく容易にポリマー電解質電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例における負極の表面積とポリマー電解質の密着強度を表した図である。

【図 2】本発明の実施例に用いた扁平型電池の縦断面図である。

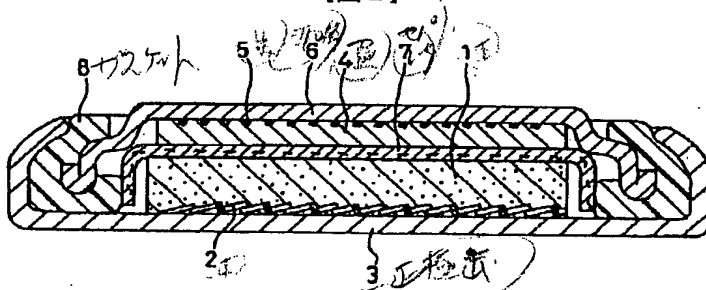
【図 3】実施例 2 および比較例 1 の電池の各サイクルにおける放電容量をプロットした図である。

【図 4】実施例 3 および比較例 2 の電池の各サイクルにおける放電容量をプロットした図である。

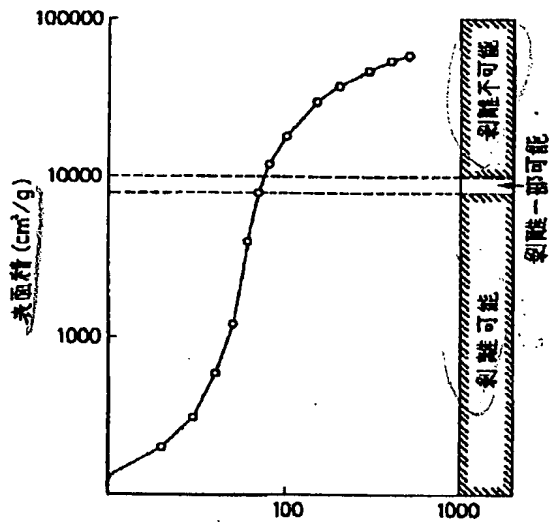
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極集電体
- 3 正極缶
- 4 負極
- 5 負極集電体
- 6 封口板
- 7 セパレータ
- 8 ガスケット

【図 2】

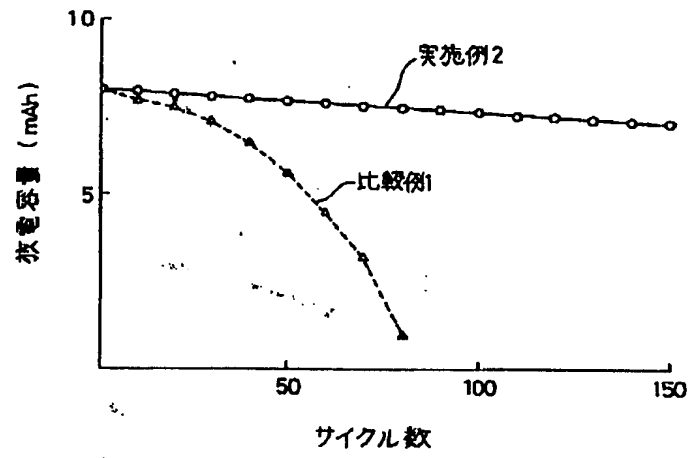


【図1】



(アノード溶解)/(カソード析出) サイクル数

【図3】



【図4】

